

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen (3), bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche (4) mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, wobei für das Metallhalogenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonz. liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration an der Bauteiloberfläche (4) eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

Verfahren und Vorrichtung zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, wie insbesondere Bauteile von Gasturbinen, bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Derartige Diffusionsschichten dienen im allgemeinen als Heißgaskorrosions- und -oxidationsschutzschichten oder als Haftgrund für Wärmedämmschichten.

Es wird dabei von einer Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche bei einem bekannten Verfahren ausgegangen, die für die Bildung einer Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 50 bis 100 μm und einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche zu einer definierten, reproduzierbaren Beschichtungsdauer von 14 Stunden führt. Alternative Diffusionsschichten mit anderen Schichtdickenbereichen und/oder Beschichtungsmetallgehalten können zu Beschichtungsdauern von z.B. 20 h führen. Bei einem schwerer zu beschichtenden Werkstoff, wie z.B. einer einkristallin erstarrten Ni-Basislegierung, ist bei ansonsten gleichen Verhältnissen eine längere Beschichtungsdauer erforderlich.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem besteht darin, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, mit dem Diffusionsschichten mit einer definierten Schichtdicke und einem definierten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche möglichst wirtschaftlich, d.h. unter Einsparung von Beschichtungszeit, hergestellt werden können. Des weiteren soll eine Vorrich-

tung zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen gemäß vorgenanntem Verfahren bereitgestellt werden.

Die Lösung dieses Problems ist im Hinblick auf das Verfahren erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass für das Metallhalogenid über einen ersten (Beschichtungs-)Zeitraum eine über der Nennkonzentration liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten (Beschichtungs-)Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration liegende, zweite Konzentration an der Bauteiloberfläche eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

Bei diesem Verfahren erweist sich als vorteilhaft, dass durch die hohe, erste Konzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche im ersten Zeitraum gleich zu Beginn des Verfahrens ein großer Konzentrationsunterschied zum Bauteil besteht, das im allgemeinen zunächst nur wenig oder kein mit dem Beschichtungsmetall identisches Element, z.B. Al, Cr enthält. Dieses führt aufgrund der großen Triebkraft zu einem schnellen Einbringen einer großen Anzahl von Beschichtungsmetallatomen in die Oberfläche des Bauteils. Nach Ende des ersten Zeitraums weist die Bauteiloberfläche somit einen extrem hohen Gehalt an Beschichtungsmetallatomen auf, der jedoch nur über eine geringe Schichtdicke vorliegt. Der hohe Beschichtungsmetallgehalt an der Bauteiloberfläche führt im zweiten Zeitraum durch Diffusionsvorgänge zu einem höheren Beschichtungsmetallgehalt in der Bauteiltiefe und zu einem Abbau an der Bauteiloberfläche, was nach Ende des zweiten Zeitraums zu einer Diffusionsschicht mit dem gewünschten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche und der gewünschten Schichtdicke führt.

Die hohe, erste Konzentration im ersten Zeitraum wird durch ein Überangebot an Metallhalogenid erzeugt und im zweiten Zeitraum durch Verdünnung (Zufuhr von Inertgas oder Wasserstoff) wieder aufgehoben.

Das Metallhalogenid kann durch Reaktion eines Halogens oder eines Halogenids mit einem in einer Spenderquelle vorliegendem Beschichtungsmetall erzeugt werden,

wobei das Halogen bzw. Halogenid pulver- oder granulatförmig in der Spenderquelle vorliegen oder alternativ durch eine Zuführeinrichtung dem Reaktionsraum, in dem die Bauteile angeordnet sind, zugeführt werden kann. Im letztgenannten Fall kann die zweite Konzentration durch eine Verringerung des Angebots an Halogen bzw. Halogenid eingestellt werden.

Das Metallhalogenid kann bevorzugt F oder Cl enthalten.

Als Beschichtungsmetall kann Al und/oder Cr sowie gegebenenfalls weitere Elemente wie Si, Hf, Y bereitgestellt werden, um die beschichteten Bauteiloberflächen gegen Oxidation bzw. Korrosion zu schützen.

Für eine gute Wirksamkeit wird eine Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 50 bis 100 μm und einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche gebildet.

Bevorzugt kann der erste Zeitraum mit der über der Nennkonzentration liegenden, ersten Konzentration zwischen 5 (2) und 6 (10) Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum mit der unter der Nennkonzentration liegendem, zweiten Konzentration zwischen 3 (1) und 4 (6) Stunden eingestellt werden.

Durch die große Triebkraft während des ersten Zeitraums und die damit verbundene hohe Einbringung von Beschichtungsmetallatomen in die Bauteiloberfläche kann eine zweite Konzentration in einem zweiten Zeitraum auf annähernd null eingestellt werden, so dass die Schichtdicke durch Diffusion der bereits in der Bauteiloberfläche vorliegenden Beschichtungsmetallatome zunimmt.

Die wenigstens eine zweite Konzentration kann z.B. durch Zuführen von einem Inertgas, wie Argon, oder Wasserstoff in den Reaktionsraum in dem die zu beschichtenden Bauteile angeordnet sind, oder durch Verringerung des Angebots von zugeleitetem Halogen oder Halogenid eingestellt werden.

Vor Bildung der Diffusionsschicht kann Pt auf der Bauteiloberfläche galvanisch abgeschieden und ggf. wärmebehandelt werden, da Diffusionsschichten, die neben dem Beschichtungsmetall noch Pt oder Pd enthalten, einen noch besseren Schutz gegen Hochtemperaturoxidation und Korrosion bieten. Bei Al als Beschichtungsmetall weist eine PtAl-Diffusionsschicht eine gute Wirksamkeit auf, wenn der Al-Gehalt in der Oberfläche im Bereich von 18 bis 25 Gew.-% liegt.

Vor Bildung der Diffusionsschicht können auch andere Elemente wie Pt, Si, Y, Hf oder Mischungen vom Typ MCrAlY (mit Ni, Co als M) als Schlicker oder plasma-gespritzte Schicht auf der Bauteiloberfläche aufgebracht werden, um spezifische Eigenschaften der Diffusionsschicht, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit oder Duktilität, weiter zu verbessern.

Der Druck des Beschichtungsgases kann im ersten und/oder zweiten Zeitraum zumindest zeitweise geändert werden, wobei dieses vorzugsweise intermittierend erfolgen kann. Durch Absaugen aus einem die zu beschichtenden Bauteile aufnehmenden Reaktionsbehälter bzw. aus einer Retorte, in der wenigstens ein Reaktionsbehälter angeordnet ist, kann zwischen Normaldruck und Unterdruck gewechselt werden. Der Unterdruck wird vorzugsweise auf einen Druck im Bereich von Normaldruck bis 100 mbar eingestellt. Das Verändern des Drucks bewirkt besonders bei zu beschichtenden Hohlräumen ein verbessertes Eindringen des Beschichtungsmetalls und führt zu kürzeren Beschichtungszeiten. Durch Absenken des Druckes lässt sich auch die geringere, zweite Konzentration im zweiten Zeitraum einstellen.

Die Lösung des die Vorrichtung betreffenden Problems wird in Anspruch 18 beschrieben.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gasdiffusionsbeschichten,

Fig. 2 ein Diagramm, in dem der Al-Gehalt über der Schichtdicke am Ende des ersten Zeitraums dargestellt ist, und

Fig. 3 ein Diagramm, in dem Al-Gehalt über der Schichtdicke am Ende des zweiten Zeitraums dargestellt ist.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einer beheizbaren Retorte 1, in der wenigstens ein Reaktionsbehälter 2 angeordnet ist. Je nach Größe können mehrere Reaktionsbehälter 2 über und/oder nebeneinander in der Retorte 1 angeordnet werden. In dem in der vorliegenden Ausgestaltung rotationssymmetrisch ausgebildeten Reaktionsbehälter 2 werden mehrere schematisch dargestellte Bauteile 3 einer Gasturbine, wie z.B. Turbinenschaufeln, mit ihren zu beschichtenden Oberflächen 4 angeordnet und geeignet gehalten. Die Bauteile 3 sind im wesentlichen radial ausgerichtet.

Der Reaktionsbehälter 2 weist eine zentral angeordnete Verteilereinrichtung 5 mit in der Zeichnung vergrößert dargestellten Öffnungen 6 auf, die über deren Höhe und um deren Umfang im wesentlichen gleichmäßig verteilt sind. Anstelle der Öffnungen 6 können auch sich radial nach außen in den Reaktionsbehälter 2 erstreckende Rohre vorgesehen werden, die jeweils eine Vielzahl von Öffnungen oder Düsen aufweisen. Der Reaktionsbehälter 2 weist ferner wenigstens eine semipermeable Dichtung 7 auf, durch die Gase aus dem Reaktionsbehälter 2 austreten können. Vorliegend ist der Reaktionsbehälter 2 mit einer am äußeren Umfang 8 umlaufenden semipermeablen Dichtung 7 versehen.

Durch eine in die zentrale Verteilereinrichtung 5 mündende Zuleitung 9 kann ein Halogen oder Halogenid zur Erzeugung des Beschichtungsgases durch Reaktion mit dem Beschichtungsmetall und/oder Inertgas und/oder Wasserstoff zugeführt werden, das durch die zentrale Verteilereinrichtung 5 gleichmäßig in den Reaktionsbehälter 2 von dessen Zentrum aus strömt und über die semipermeable Dichtung 7 ent-

leicht. Die Retorte 1 weist eine Zuleitung 10 auf, durch die vor Beginn des Verfahrens Inertgas, wie z.B. Argon, zur Spülung zugeführt wird, um O_2 zur Vermeidung von Oxidationen im wesentlichen zu entfernen.

Bei der vorliegenden Ausgestaltung des Verfahrens sollen die Turbinenschaufeln 3 aus einer Nickel- oder Cobalt-Basislegierung aus mit einer Aluminiumdiffusionsschicht mit einem Al-Gehalt an der Oberfläche von 25 bis 32 Gew.-% und einer Schichtdicke von 60 bis 90 μm zum Schutz gegen Heißgasoxidation beschichtet werden. Dazu wird eine Vielzahl von Leitschaufeln, z.B. 100 Stück, in dem Reaktionsraum 2 angeordnet und auf geeignete Weise gehalten, so dass die zu beschichtende Oberfläche 4 für das Beschichtungsgas jeweils frei zugänglich ist.

In dem Reaktionsraum 2 sind mehrere Spenderquellen 12 für das hier gewählte Beschichtungsmetall Al in Form von Behältern vorgesehen, die das pulver- oder granulatförmige Beschichtungsmetall enthalten. Die Spenderquellen 12 sind möglichst nahe an den Turbinenschaufeln 3 angeordnet, um die gewünschte hohe, erste Konzentration im ersten Zeitraum zu erzielen. Das gewählte Beschichtungsmetall AlCr liegt als Granulat in ausreichender Menge vor, so dass mehrere Chargen von Turbinenschaufeln nacheinander beschichtet werden können. Zusätzlich befindet sich in der Spenderquelle 12 ein F enthaltendes Halogenid, das bei Beschichtungstemperatur mit dem Beschichtungsmetall unter Bildung eines Metallhalogenids (Beschichtungsgas) reagiert.

Vor Beginn des Verfahrens wird in die Retorte 1 über die Zuleitung 10 ein Inertgas, wie Argon, zur Spülung zugeführt, um die Retorte 1 zur Vermeidung von Oxidationen im wesentlichen frei von O_2 und H_2O zu machen. Während des anschließenden Aufheizvorgangs 1 auf die Beschichtungstemperatur im Bereich von 1000 bis 1100 °C, vorzugsweise 1080 °C, wird dem Reaktionsbehälter 2 zunächst kein Gas über die Zuleitung 9 zugeführt. Ab einer Temperatur von etwa 700 °C wird der Retorte 1 über die Zuleitung 10 und dem Reaktionsraum 2 über die Zuleitung 9 bzw. die Verteilereinrichtung 5 Wasserstoff (H_2) zugeführt. Ab einer Temperatur von 1000 °C wird die Wasserstoffzufuhr zum Reaktionsraum 2 beendet.

Nach Erreichen der Beschichtungstemperatur von 1080 °C wird diese Temperatur über einen ersten Zeitraum von etwa sechs Stunden gehalten. Bei diesen Bedingungen liegt eine Konzentration des Metallhalogenids vor, die zu einem Al-Gehalt von etwa 38 Gew.-% in der Bauteiloberfläche führt. Unmittelbar im Anschluß daran wird dem Reaktionsraum 2 mit Beginn des zweiten Zeitraums über die Zuleitung 9 und die Verteilereinrichtung 5 Wasserstoff zugeführt, wodurch die Konzentration an Metallhalogenid an den zu beschichtenden Oberflächen 4 der Turbinenschaufeln 3 deutlich herabgesetzt wird. Dieses erfolgt zum einen durch die Verdünnung im Reaktionsbehälter 2 und zum anderen dadurch, dass durch den Wasserstoffüberschuss das Beschichtungsgas bildenden Metallhalogenid zu Wasserstoffhalogeniden reagieren. Diese Bedingungen werden während des zweiten Zeitraums über vier Stunden gehalten. Nach Beendigung des zweiten Zeitraums werden die Retorte 1 und der Reaktionsraum 2 durch Zuleiten von 1 m³/h Inertgas (Argon) über die Zuleitung 10 bzw. 9 auf Raumtemperatur abgekühlt.

Somit sind durch die Erfindung insgesamt nur 10 Stunden zur Herstellung der Diffusionsschicht mit den gewünschten Schichtparametern erforderlich.

In einer alternativen Ausgestaltung des Verfahrens wird zu Beginn des zweiten Zeitraums zur Einstellung der unter der Nennkonzentration liegenden, zweiten Konzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche 4 dem Reaktionsraum 2 über die Zuleitung 9 und die Verteilereinrichtung 5 ein Inertgas zugeführt.

Zur weiteren Verbesserung der Wirksamkeit der Diffusionsschicht gegen Heißgasoxidation und -korrosion kann eine Al-Diffusionsschicht Pt oder Pd enthalten, wobei bei einer solchen Ausgestaltung z.B. zunächst Pt mit einer Schichtdicke von z.B. 5 µm galvanisch auf der Bauteiloberfläche abgeschieden und ggf. wärmebehandelt wird. Im Anschluß daran wird das erfindungsgemäße Verfahren in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Aufgrund der großen Triebkraft des erfindungsgemäßen Verfahrens infolge der hohen Al-Konzentration im ersten Beschichtungszeitraum kann Al durch die Pt-Schicht in die Bauteiloberfläche diffundieren. Auf diese Weise läßt sich eine PtAl-Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 70 µm herstellen, die in 5 µm Tiefe einen Al-Gehalt von etwa 24 Gew.-% und einen Pt-Gehalt von etwa 21 Gew.-%

und in 15 μm Tiefe einen Al-Gehalt von etwa 23 Gew.-% und einen Pt-Gehalt von etwa 18 Gew.-% besitzt und somit ein vorteilhaftes Verhältnis zwischen Al und Pt aufweist.

In der Fig. 2 ist ein Diagramm dargestellt, in dem beispielhaft für Al der Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% über der Schichtdicke nach Ende des ersten Zeitraums, d.h. der Beschichtung mit der über der Nennkonzentration liegenden, ersten Konzentration, dargestellt ist. Die mit der hohen Konzentration verbundene große Triebkraft führt zu einem Al-Gehalt von 38% in der Oberfläche des Bauteils, der über dem gewünschten Al-Gehalt im Bereich von 25 bis 32 Gew.-% liegt. Die Schichtdicke S der Diffusionsschicht ist nach Ende des ersten Zeitraums nur gering und liegt weit unter der gewünschten Schichtdicke von 50 bis 100 μm .

In dem in Fig. 3 dargestellten Diagramm ist der Al-Gehalt über der Schichtdicke nach Ende des zweiten Zeitraums, d.h. zum Ende des Beschichtungsverfahrens, aufgetragen. Durch die Diffusion der Al-Atome in das Bauteil hinein stellt sich an der Bauteiloberfläche der gewünschte Al-Gehalt von 28 Gew.-% ein. Die Verteilung von Al ist deutlich gleichmäßiger und führt zu einem Anwachsen der Schichtdicke bis in den gewünschten Bereich von 50 bis 100 μm .

Patentansprüche

1. Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass für das Metallhalogenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonzentration liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration liegende, zweite Konzentration an der Bauteiloberfläche eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid durch Reaktion eines Halogens oder eines Halogenids mit einem in einer Spenderquelle vorliegendem Beschichtungsmetall erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid F oder Cl enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmetall Al und/oder Cr oder Legierungen von diesen bereitgestellt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Si, Pt, Pd, Hf, Y enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 25 bis 100 μm gebildet wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionsschicht mit einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche gebildet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Zeitraum zwischen 5 und 6 Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum zwischen 3 und 4 Stunden eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Zeitraum zwischen 2 und 10 Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum zwischen 1 und 6 Stunden eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während des ersten und zweiten Zeitraums eine Beschichtungstemperatur im Bereich von 900 bis 1200 $^{\circ}\text{C}$ gehalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass während des ersten und zweiten Zeitraums eine Beschichtungstemperatur im Bereich von 1000 bis 1100 $^{\circ}\text{C}$ gehalten wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweite Konzentration in einem zweiten Zeitraum auf annähernd null eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine zweite Konzentration durch Zuführen

von einem Inertgas oder Wasserstoff oder durch Verringern des Angebots an zugeführtem Halogen oder Halogenid eingestellt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Bildung der Diffusionsschicht Pt auf der Bauteiloberfläche galvanisch abgeschieden wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Bildung der Diffusionsschicht wenigstens ein Element wie Pt, Si, Y, Hf oder Mischungen oder Legierungen wie MCrAlY (mit Ni und/oder Co als M) als Schlicker oder plasmagespritzt auf der Bauteiloberfläche abgeschieden wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten und/oder zweiten Zeitraum der Druck des Beschichtungsgases zumindest zeitweise verändert wird.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Konzentration durch Druckabsenkung eingestellt wird.
18. Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, bei der eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt zu bringen ist, gekennzeichnet durch wenigstens einen die zu beschichtenden Bauteile (3) aufnehmenden, wenigstens eine Spenderquelle (12) aufweisenden Reaktionsraum (2), der eine Verteilereinrichtung (5) zur Zufuhr von Halogen oder Halogenid und wenigstens eine semipermeable Dichtung (7) zur Abfuhr von Gasen aufweist.
19. Vorrichtung nach Anspruch 18, gekennzeichnet durch eine Retorte (1), in der wenigstens ein Reaktionsbehälter (2) angeordnet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Retorte (1) eine Zuleitung (10) für ein Inertgas und eine Ableitung (11) für Gase aufweist.
21. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilereinrichtung (5) zentral und die semipermeable Dichtung (7) an einem äußeren Umfang (8) des Reaktionsbehälters (2) angeordnet sind.

1/1

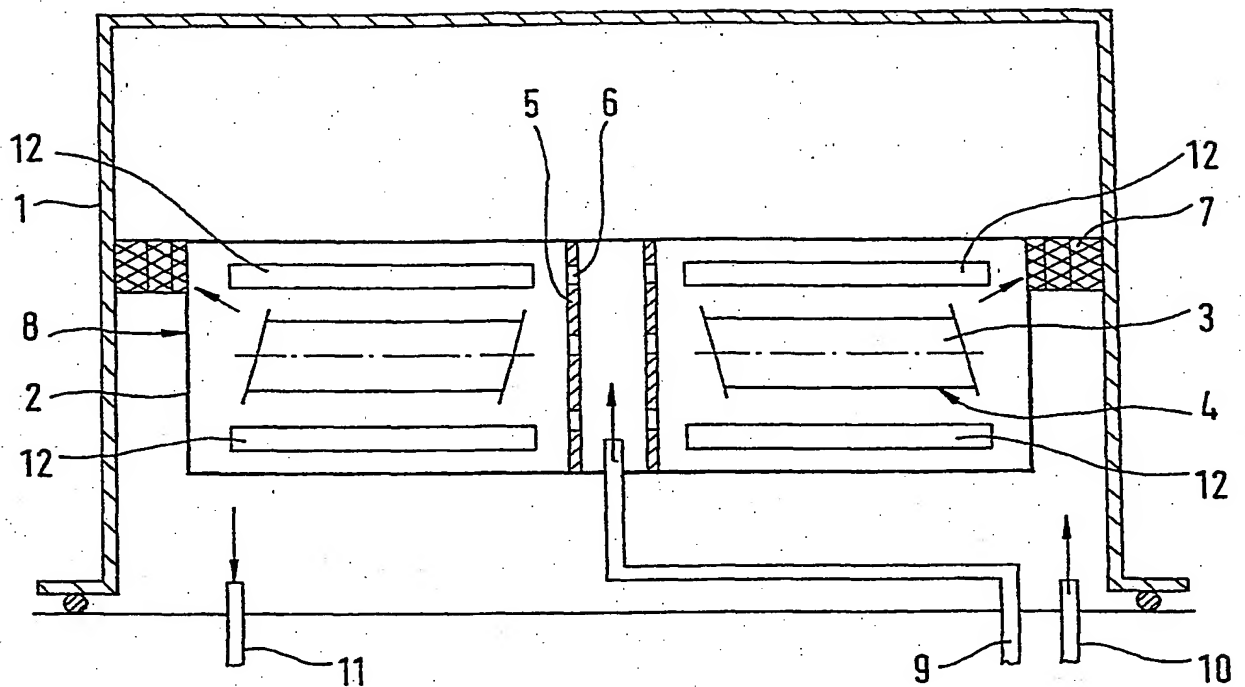


Fig. 1

Fig. 2

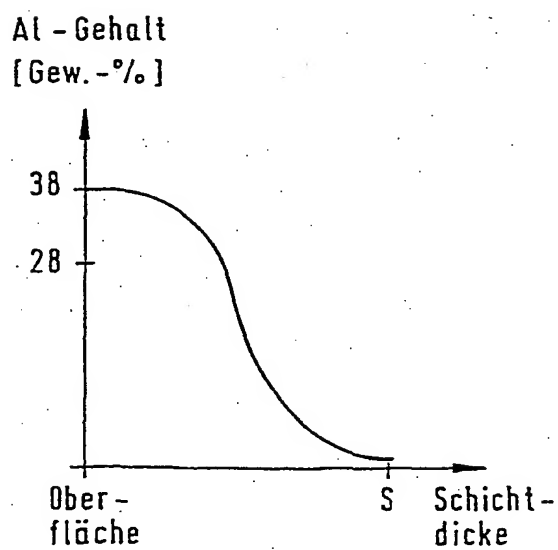
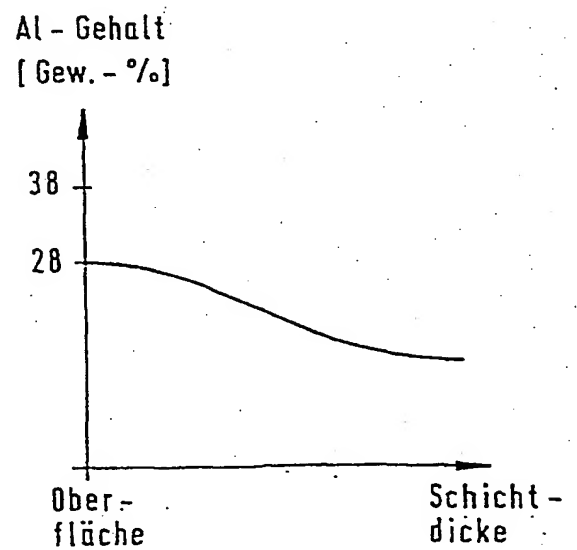


Fig. 3



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055754 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 10/06,
10/14, 10/16, 10/02, 10/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00030

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2002 (09.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 01 070.2 11. Januar 2001 (11.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): MTU AERO ENGINES GMBH [DE/DE];
Dachauer Strasse 665, 80995 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTL, Thomas

[DE/DE]; Schäfflerstrasse 23, 85295 Weichs (DE). NIE-
DERMEIER, Markus [DE/DE]; Klenzestrasse 73, 80469
München (DE). PILLHÖFER, Horst [DE/DE]; Am
Stögenfeld 9a, 85244 Röhrmoos (DE).

(74) Anwälte: BRÜCKNER, Ingo usw.; DaimlerChrysler
AG, Intellectual Property Management, IPM C 106, 70546
Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

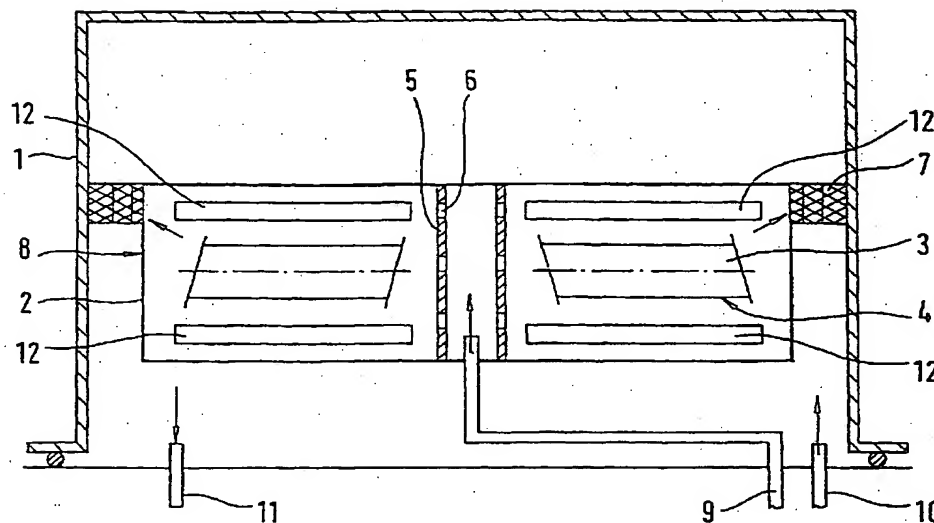
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 30. Oktober 2003

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR GAS PHASE DIFFUSION COATING OF METAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM GASPHASENDIFFUSIONSBSCHICHTEN VON METALLI-
SCHEN BAUTEILEN



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for gas phase diffusion coating of components (3), wherein a component surface (4) which is to be coated is brought into contact with a metal halogenide as a coating gas, forming a diffusion layer having a determined thickness and a determined metal content in wt % in the component surface, starting from a nominal concentration of metal halogenide on the component surface leading to a defined coating duration at a defined coating temperature. For the metal halogenide, a first concentration which is higher than the nominal concentration and at least one second concentration which is lower than the nominal concentration are adjusted on the surface (4) over a first period of time and at least a second period of time. The first and the at least one second period of time are chosen in such a way that the sum thereof is shorter than the coating duration with the nominal concentration.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/055754 A3



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen (3), bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche (4) mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, wobei für das Metallhalogenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonz. liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration an der Bauteiloberfläche (4) eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/DE 02/00030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C10/06 C23C10/14 C23C10/16 C23C10/02 C23C10/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 013 794 A (GE AVIAT SERVICES OPERATION PT) 28 June 2000 (2000-06-28) column 3, line 13 -column 6, line 55; claims 1-20; figure 2	1-4, 10-13, 16,17
X	US 6 156 123 A (THOMA MARTIN ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) column 2, line 59 -column 8, line 12; claims 1-15; figure 1	18-21
A	US 6 120 843 A (THOMA MARTIN ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) column 4, line 39 -column 8, line 31; claims 1-36	1-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

10/07/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chebeleu, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 02/00030

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 480 867 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 15 April 1992 (1992-04-15) column 2, line 56 -column 8, line 57 -----	1-17
A	DE 43 40 060 C (LINDE AG) 20 April 1995 (1995-04-20) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 02/00030

FURTHER INFORMATION :

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims 1-17

Method for the gas phase diffusion coating of metal components - two-phase method.

2. Claims 18-21

Device for the gas diffusion coating of metal components with a semi-permeable seal for discharging gases.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/00030

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1013794	A	28-06-2000	US 6224941 B1	01-05-2001
			BR 9905958 A	21-11-2000
			EP 1013794 A2	28-06-2000
			JP 2000192230 A	11-07-2000
			SG 83169 A1	18-09-2001
			TR 9903181 A2	21-07-2000
US 6156123	A	05-12-2000	DE 19730007 C1	25-03-1999
			FR 2765892 A1	15-01-1999
			GB 2328219 A ,B	17-02-1999
			IT MI981568 A1	10-01-2000
			US 6120843 A	19-09-2000
US 6120843	A	19-09-2000	DE 19730007 C1	25-03-1999
			FR 2765892 A1	15-01-1999
			GB 2328219 A ,B	17-02-1999
			IT MI981568 A1	10-01-2000
			US 6156123 A	05-12-2000
EP 0480867	A	15-04-1992	US 5071678 A	10-12-1991
			DE 69117129 D1	28-03-1996
			DE 69117129 T2	04-07-1996
			EP 0480867 A2	15-04-1992
			JP 3318337 B2	26-08-2002
			JP 4263073 A	18-09-1992
DE 4340060	C	20-04-1995	DE 4340060 C1	20-04-1995
			AT 401655 B	25-11-1996
			AT 214994 A	15-03-1996
			CZ 9402905 A3	16-08-1995
			FR 2712898 A1	02-06-1995
			IT MI942371 A1	24-05-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE 02/00030

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C10/06 C23C10/14 C23C10/16 C23C10/02 C23C10/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 013 794 A (GE AVIAT SERVICES OPERATION PT) 28. Juni 2000 (2000-06-28) Spalte 3, Zeile 13 -Spalte 6, Zeile 55; Ansprüche 1-20; Abbildung 2	1-4, 10-13, 16,17
X	US 6 156 123 A (THOMA MARTIN ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 2, Zeile 59 -Spalte 8, Zeile 12; Ansprüche 1-15; Abbildung 1	18-21
A	US 6 120 843 A (THOMA MARTIN ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Spalte 4, Zeile 39 -Spalte 8, Zeile 31; Ansprüche 1-36	1-17

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chebeleu, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE 02/00030

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 480 867 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 15. April 1992 (1992-04-15) Spalte 2, Zeile 56 -Spalte 8, Zeile 57 -----	1-17
A	DE 43 40 060 C (LINDE AG) 20. April 1995 (1995-04-20) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/00030

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden könnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-17

Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen - zweiphasiges Verfahren

2. Ansprüche: 18-21

Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen mit einer semipermeablen Dichtung zur Abfuhr von Gasen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Klappenzeichen

PCT/DE 02/00030

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1013794 A	28-06-2000	US 6224941 B1	01-05-2001
		BR 9905958 A	21-11-2000
		EP 1013794 A2	28-06-2000
		JP 2000192230 A	11-07-2000
		SG 83169 A1	18-09-2001
		TR 9903181 A2	21-07-2000
US 6156123 A	05-12-2000	DE 19730007 C1	25-03-1999
		FR 2765892 A1	15-01-1999
		GB 2328219 A ,B	17-02-1999
		IT MI981568 A1	10-01-2000
		US 6120843 A	19-09-2000
US 6120843 A	19-09-2000	DE 19730007 C1	25-03-1999
		FR 2765892 A1	15-01-1999
		GB 2328219 A ,B	17-02-1999
		IT MI981568 A1	10-01-2000
		US 6156123 A	05-12-2000
EP 0480867 A	15-04-1992	US 5071678 A	10-12-1991
		DE 69117129 D1	28-03-1996
		DE 69117129 T2	04-07-1996
		EP 0480867 A2	15-04-1992
		JP 3318337 B2	26-08-2002
		JP 4263073 A	18-09-1992
DE 4340060 C	20-04-1995	DE 4340060 C1	20-04-1995
		AT 401655 B	25-11-1996
		AT 214994 A	15-03-1996
		CZ 9402905 A3	16-08-1995
		FR 2712898 A1	02-06-1995
		IT MI942371 A1	24-05-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)